

JP57095938

Publication Title:

RECOVERING METHOD FOR ACRYLIC ACID

Abstract:

PURPOSE:To recover acrylic acid advantageously in extracting an aqueous solution containing the acrylic acid with a high-boiling organic extracting agent, by using a tertiary amine and an oxygen-containing organic solvent together.

CONSTITUTION:An aqueous solution containing acrylic acid is extracted with an organic extracting agent having a higher boiling point than the acrylic acid. In the process, a tertiary amine, preferably about 12-40C tertiary amine, e.g. trioctylamine, and an oxygen-containing organic solvent, e.g. ketone, alcohol, carboxylic ester or phosphoric ester such as 3,3,5-trimethylcyclohexanone, are used together to extract the acrylic acid from the aqueous solution with a high apparent distribution coefficient and make the recovery of the acrylic acid from a dilute aqueous solution thereof. The acrylic acid is recovered from an aqueous solution of higher concentration economically and in high yield.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—95938

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 57/07
51/48

識別記号

庁内整理番号
7188—4H

⑭ 公開 昭和57年(1982)6月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ アクリル酸の回収法

⑯ 発明者 島幸治

姫路市余部区上余部500

⑰ 特 願 昭55—172783

⑰ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社

⑱ 出 願 昭55(1980)12月8日

堺市鉄砲町1番地

⑲ 発 明 者 古賀国夫

⑳ 代 理 人 弁理士 古谷馨

姫路市打越1344—581

明 細 書

1 発明の名称

アクリル酸の回収法

2 特許請求の範囲

1. アクリル酸を含む水溶液を、アクリル酸よりも沸点の高い有機抽出剤を用いて抽出処理するアクリル酸の回収法において、有機抽出剤として第3アミンと含酸素有機溶媒とを併用して抽出をおこなうことを特徴とするアクリル酸の回収法。

3 発明の詳細な説明

この発明はアクリル酸を含む水溶液からのアクリル酸の回収法に関する。

アクリル酸は主としてプロピレン又はアクロレインの酸化により製造される。このようなアクリル酸の製造を目的とした反応液中には20—30%濃度のアクリル酸が含まれこのような水溶液からアクリル酸を溶媒抽出により分離する方法は従来用されている。

しかし、アクリル酸は更にやすい水溶液とし

て得られる場合がある。例えばプロピレンを水蒸気等の稀釈剤の存在下で気相酸化してアクロレインを合成する方法において、反応生成ガスは冷却塔で常温付近まで冷却され、副生するアクリル酸及び酢酸は、アクロレインの一部及び水蒸気と共に蒸留して水溶液として分離される。この水溶液からアクロレインを蒸留により回収した残液は酢酸の酢酸を含む稀薄アクリル酸水溶液として排出される。

この種の稀薄アクリル酸水溶液はその濃度がきわめて低い(例えば0.5—2%)のために通常のアクリル酸回収法では経済性がなく廃水として扱われているのが現状である。しかし、低濃度とはいえ大量の廃水中に溶けたアクリル酸は大きなBOD負荷となつている。

通常のアクリル酸回収法が大量の稀薄アクリル酸の回収に適さない理由のうち最大のものは従来知られていた抽出溶媒ではアクリル酸の分配係数が2乃至5程度であり、水溶液に対する溶媒の使用倍率(8/1)が例えば1—1.5と

このような直を必要としたためである。20%以上のアクリル酸に対してならこのような δ/γ 値を用いることも可能であるが、2%以下の稀薄水溶液に対してこのような δ/γ 値を用いたのでは回収されるアクリル酸あたりのコストが高くつきすぎる。抽出溶媒量が多いと溶媒回収に大きな設備を要し分離工程でのエネルギー消費が大きく、またロスがふえる。

例えば酢酸メチル、酢酸エチル(特公昭49-34966)、メチルイソブチルケトン(特公昭48-43093)、プロピオン酸エチル(特公昭45-26485)、イソ酪酸メチルエチル(特公昭46-18728)、メンチルオキッド(特公^昭53-36445)などの溶媒は、従来アクリル酸分配係数の比較的大きいものとして知られているがいずれも稀薄水溶液からの回収という見地からは満足できるものでなかつた。またこれらの溶媒はアクリル酸よりも低沸点であるためアクリル酸との分離にあたり全量を蒸発させる必要があり、エネルギー的不

利があり、稀薄水溶液からの回収においては特にそれが著るしい。また、低沸点溶媒の蒸発熱を供給するために溶媒に比して少量のアクリル酸を高強度に加熱せねばならず、アクリル酸の重合や、2量体生成等種々のトラブルを生じやすく、これも稀薄水溶液の回収の際に特に好ましくない。

3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン(特公昭46-19609)、イソホロン、ジイソブチルケトン(特公昭46-19934)、 β -アルキルオキシプロピオン酸エステル(特公昭45-24323)等アクリル酸より沸点の高い溶媒を用いる場合は溶媒を全量蒸発させる必要はなく、それに併う問題点はないが概してアクリル酸の分配係数が小さいためにより大きな δ/γ 直を必要とし、また抽出器の理論段数を大きくする必要がある。

本発明の第1の目的はこのように先行技術では満足できなかった稀薄アクリル酸水溶液からのアクリル酸回収を可能とする抽出法の確立に

ある。この目的は特定の高沸点塩基性抽出溶媒を用いることにより達成される。即ち本発明はアクリル酸を含む水溶液を、アクリル酸よりも沸点の高い有機抽出剤を用いて抽出処理するアクリル酸の回収法において、有機抽出剤として第3アミンと含酸素有機溶媒とを併用して抽出をおこなうことを特徴とするアクリル酸の回収法である。

このような本発明は先に示した第1の目的の他にも、より高い濃度のアクリル酸水溶液からのより経済的なアクリル酸の回収法という第2の目的をも達成する。即ちアクリル酸を目的として反応させた高い濃度の水溶液からの抽出回収は2%以下の廃水からの抽出回収とちがつて従来技術でも一応経済的に成り立っていたが、本発明による大きな分配係数の抽出溶媒はこのような場合にとつてもより経済的であることが当然だからである。

以下本発明の特徴であるアミンを用いるアクリル酸の抽出法につき説明する。従来アクリル

酸の抽出については含酸素有機溶媒による物理的分配にもとづく抽出がおこなわれていたことは前記の通りである。一方、塩基性の有機液体であるアミンを用い物理的分配でなく反応を伴つて水溶性の酸を抽出する方法も知られている。例えば核燃料の化学処理や金属の湿式製錬の分野では無機酸の抽出にアミンが用いられている。このような湿式製錬、腐蝕の処置に用いられる抽出剤としては例えば88B-8(日本ソレックス株式会社)とよばれる高分子アミン型イオン交換液があり、その主成分は R_3N 及び $R-S<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ OH \end{smallmatrix}$ (Rは $C_6\sim C_{18}$ のアルキル基)とされている。抽出にあたつてはクロシンや芳香族炭化水素などが希釈剤として用いられる。

このようにアミンを用いる腐蝕の処理は金属工業の分野では知られていたが、抽出液から酸を分離する方法としては水による析出が普通であり、水分を含まないリン酸や硫酸が回収されるわけではない。この点、水を含まない純品で回収する必要がある有機化学工業におけるアクリル酸回収とは事情を異にする。

井上氏等(化学工学33巻1221頁、化学工学論文集3巻(2号)212頁)は高分子量アミンによる酢酸の抽出平衡、抽出速度について研究している。こゝで用いられたアミンは全体で24~27個の炭素原子を含むN-ラウリル(トリアルキルメチル)アミン(LA-2)という高分子量第2アミンであり、クロロホルム、四塩化炭素、MIBK、n-ヘキサン、シクロヘキサンなどの溶媒と共に用いられている。

本発明者らは塩基性の化合物を含む有機液体を用いてアクリル酸を水溶液から抽出し、抽出液から蒸溜によりアクリル酸を回収する方法について検討を進めた。その結果井上氏等によつて示された第2アミンを用いる方法はアミンとアクリル酸との結びつきが強固にすぎため抽出自体には適しているが蒸溜による回収には適していないことを見出し、かつてアクリル酸との結合力の弱い第3アミンを特定の溶媒と組み合わせることににより少いエネルギー消費でアクリル酸を回収する方法を見出した。

ルキルアミン、ジメチル水添牛脂アミンなどの第3アミン混合物などである。これらの第3アミンは市販品があるものはそのまま使用できし、第1アミンや第2アミンを中間体として入手し、公知のアルキル化法で第3アミンとして使用することもできる。第3アミンは上記のように種々のものが使えるが、本質的なちがいはないので、以下の実施例では主として入手の最も容易なトリオクチルアミン(TOA)を用いた。

アミンと併用する有機溶媒は金属製罐の分野ではクロシンや芳香族炭化水素など非極性の溶媒が用いられ、井上氏らの報文でも炭化水素や塩素化炭化水素など極性の小さいものを主とする低沸点溶剤が第2アミンと共に用いられた。しかし、本発明においてはアクリル酸より沸点の高いケトン、アルコール、カルボン酸エステル、リン酸エステルなど含酸素有機溶媒を前記の第3アミンと併用することにより特に大きなみかけの分配係数をもつて水溶液中のアクリル

本発明で用いられる第3アミンはアクリル酸よりも沸点が高く、非水相を形成するものである。

水相中への低溶解性と蒸溜によるアクリル酸との分離性を考慮すると12~40個程度の炭素数をもつものが好ましい。これら好ましい第3アミンの具体例を挙げるとトリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリイソオクチルアミン(トリス-2,4,4-トリメチルペンチルアミン)、トリス-2-エチルヘキシルアミン、トリラウリルアミン、ジメチルラウリルアミン、ジメチルヘキサデシルアミン、メチルジ(トリデシルアミン)、ジメチルデシルアミンの如き C_{10} 以上のアルキル基をもつトリアルキルアミン、ジメチルオレイルアミン、ブチルビス(5,5,7,7-テトラメチルオクト-2-エン-1-イル)アミン(XB-204)の如きアルケニル基をもつ第3アミン、トリベンジルアミン、ベンジルジノニルアミンなど環式構造をもつ第3アミン、ジメチルココアミン、ジメチル C_{10} - C_{12} ア

酸を抽出できる。このような含酸素有機溶媒の具体例を挙げると、3,5,5-トリメチルシクロヘキサノン、イソホロン、リン酸トリブチル、安息香酸メチル、ジイソブチルカルビノール、ジイソブチルケトン、酢酸シクロヘキシル、酢酸2-エトキシエチル、リン酸トリオクチルなどである。

本明細書においてみかけの分配係数とは平衡関係にある有機相と水相中のアクリル酸濃度の比であり、アクリル酸は溶媒や濃度に応じ単量体、2量体、アミンと結合した多量体などとして存在するのでみかけの分配係数は理論的な分配の法則の示すところと異なつて濃度により変化する。

TOAと3,5,5-トリメチルシクロヘキサノン(TMCH)を併用した場合の例につき水相中の酸濃度の関数としてみかけの分配係数の値を示すと第1図のような結果が得られた。

第1図において、Aは20℃におけるTMCH単独の場合、Bは20℃におけるTOA/TMCH

$= 50 / 50$ (vol) の場合、Cは20℃における $TMA/TMOH = 10 / 90$ (vol) の場合、Dは40℃における $TMA/TMOH = 50 / 50$ (vol) の場合のアクリル酸の分配係数、Eは20℃における $TMA/TMOH = 50 / 50$ (vol) の場合の酢酸の分配係数を示す。含酸素有機溶媒のTMOH単独では水相中の酸濃度の影響が小さく、約2.3～2.5である(曲線A)。他のケトン、アセテート、エーテル、アルコールなどでもほぼ同様である。

TMAとTMOHを併用したときは水相中の酸濃度によつてみかけの分配係数の値に著しい差がある。そして、水相中の酸濃度0.5 - 1%付近で約20ないしそれ以上に達する極大値を示すほか、2%以下の低濃度域できわめて高いみかけの分配係数が得られる。このことは先に述べたような低濃度の水溶液からアクリル酸を回収する場合に特に好都合である。もちろん第1図にその傾向が示されているように2%以上の領域でもTMOH単独に比べて数倍の分配

係数をもつので、本発明はより高い濃度の水溶液からのアクリル酸回収にも用いることができ、このように入口側酸濃度が高い場合も出口側の酸濃度は低いので、低濃度域における特に高い分配係数の利益は享受できる。

以上TMAとTMOHとを併用した場合について説明したが、TMA以外の第3アミンを用いた場合、TMOH以外の含酸素有機溶媒を用いた場合も本質的には同様に低濃度水溶液に対して著るしくアクリル酸を有機相側に分配する。個々の溶媒の組合せにより分配係数の極大値や、そのときの水相中酸濃度は異なるが2%以下の低濃度で大きな分配係数を示すことは共通である。例えばTMA - ジイソブチルカルビノールの組合せでは極大値はTMA - TMOHの場合より更に大きく、20℃において約40であり、その時の水相中アクリル酸濃度は約0.1%である。

第3アミンと有機含酸素溶媒とを併用する割合は第1図曲線Bにみられるように体積比50

: 50前後で相乗効果が著るしく好ましいが、目的に応じて適宜変えることができる。一般に第3アミンの割合の多い方が抽出能力はすぐれているが、高価につき、又第3アミンが少なすぎると本発明の特色とする高分配係数が達成できないので第3アミン10～80 vol%の範囲で用いるのが好ましいが、0.5～5%程度のアクリル酸水溶液については第3アミンを50 vol%以下で用いるのが効果が大きい。

アクリル酸を含む水溶液はそれが発生する工程に応じて種々の温度をもっている。常温又はそれ以下の温度の水溶液はそのまゝ抽出工程に供してよいが、高温の水溶液を処理する場合は冷却により抽出温度を低くする方が好ましい。第1図でも温度の低い方(曲線B)が高い方(曲線D)より分配係数の大きい傾向が示されている。

B/F 即ちアクリル酸水溶液に対する抽出剤仕込量の比はアクリル酸水溶液濃度や回収の目的に応じていろいろな値をとることができるが、

本発明の特徵である大きな分配係数を反映して、廃水中の稀アクリル酸回収の場合など例えば $B/F = 0.05 \sim 0.3$ というようなきわめて小さい値をとることもできる。このように極端に少ない溶剤で抽出できるためアクリル酸より高沸点の溶媒を用いて蒸発熱を更におさえることとあいまつて大量の廃水中に含まれる稀アクリル酸を経済的に回収することがはじめて可能になった。

アクリル酸水溶液の濃度が高い場合にはより大きな B/F 値を用いることもできるがその場合でも従来技術で用いられていた B/F 値(例えば1.5)よりは小さい値で足りる。このように抽出溶剤量が少いことは装置サイズや運転に必要な用段数などの減少に役立ち有利である。

本発明における抽出工程は2液相の接触がおこなえるような種々の装置で実施できるが、特に効率よく実施するためには液々界面の更新が頻繁におこなわれるような型式の装置を用いるのがよい。化学工業における連続抽出器として

は充填塔、多孔板塔、リングプレート塔なども一般に使われているが、これらの型式のものは本発明を実施するのにかならずしも効率がよくないことがわかった。しかしミキサー・セトラ型抽出器を用いたところ驚くべき容易さで抽出が完了した。ミキサー部の平衡到達所要時間は短く、ミキサー滞留時間は30秒以下で十分であつた。

抽出工程はこのようなミキサーとセトラを用いて多回抽出によつても実施できるが工業的に大量に処理するためには多段向流抽出によるのがよい。段数が多いほど抽出率はよくなるが、8段も10段もの段を重ねるのは装置が大きくなり実用的に不利である。本発明の場合5段階度の向流抽出で十分に目的を達することができ、工業装置として現実に適用しやすい。

このように本発明はミキサーセトラ型抽出器、特にそれを5段階度の多段向流抽出の形で用いることで満足に実施できるがその他脈動抽出器、RDO(ロータリーディスクコンタクタ

ー)抽出器、遠心抽出器、ガス吹込攪拌式抽出器など液滴の分散合一頻度を促進し、頻ばんな液々界面の更新を起すように工夫された抽出器を用いて実施することができる。

第3アミンと含酸素有機溶媒を併用した高沸点抽出剤により抽出されたアクリル酸は、通常蒸留による抽出液の脱水後、更に蒸留することにより抽出溶媒と分れて溜出する。先に説明したように高い分配係数を得るために炭化水素系の溶剤を用いずに含酸素溶媒を用いるので抽出液中にアクリル酸と共に若干の水分が溶けこむのは避けられないがアクリル酸の溜出に先立つて水を溜出させて脱水すればよい。

脱水された抽出液から蒸留によつて目的とするアクリル酸を溜出させ、有機抽出剤混合物を塔底液として再生する。第3アミンを用いた本発明では、TMCHなどの溶媒とアクリル酸との分離に通常用いられる蒸留塔を用いれば、アミンとアクリル酸との弱い結合力が解けて分離可能である。例えば塔底温度120-140℃

で蒸留した場合、アクリル酸を塔底にほとんど残さずに溜出させることができる。塔底温度としては通常100-160℃の範囲が用いられる。第1アミンや第2アミンを用いた場合は、アクリル酸との結合力が強すぎて、同じような加熱温度では分離困難である。なおアクリル酸の蒸留にあつては公知技術に従つて重合禁止剤が普通に用いられる。重合禁止剤としてはハイドロキノンやメチレンブルーよりもp-ベンゾキノンを用いるのが本発明の場合好適である。

本発明においてアクリル酸の抽剤として第3アミンと含酸素有機溶媒との混合物を用いた場合の有利な点としては次の(1)~(4)に示す点等が挙げられる。

- (1) アクリル酸に対してきわめて高い分配係数(5~30)を示すので小量の抽剤量で抽出可能であり経済的である。5%以下の希薄アクリル酸(水溶液)1重量部に対し抽剤約0.05~0.5重量部で抽出可能である。
- (2) 酢酸との分配係数に大きく差があるので、

適当な混合比率及び抽剤量を用いることにより分別抽出が可能である。

- (3) 水との相互溶解性がきわめて小さいので抽出液中に含まれる水の量は少なく、含酸素有機溶剤と容易に共沸脱水できるのでエネルギー消費の面からも経済的である。
- (4) 抽剤とアクリル酸は通常の減圧蒸留によつて容易に分離でき、抽剤がアクリル酸よりも沸点が高いのでアクリル酸を留去することになり、重合しやすいアクリル酸を比較的低温度領域に存在させるだけですむるアクリル酸の重合やアクリル酸ダイマーの生成を押さえることができ、安定した運転と高いアクリル酸回収率が可能になる。

本発明を第2図によつて更に詳しく説明する。この図では塔式の抽出器1を用いているが実施例1のように他の形式の抽出器を用いた場合も本質は変わらない。プロピレンの直接気相酸化によつてアクロレインを合成するプロセスより排出される微量の酢酸を含む稀薄アクリル酸水溶液(0.5~5%)は導管2より抽出塔1の塔頂部へ導入される。抽出塔1の塔底部か

らは、導管3により抽剤である第3アミンと含酸素有機溶剤との混合物を導入し、塔内で向流接触させてアクリル酸を抽出する。抽出されたアクリル酸と少量の水を含む抽出液は導管4を介して脱水塔6へ供給される。抽出塔1の塔底からは、導管5を介して抽出残液である水が抜きとられる。抽出液は脱水塔6で減圧蒸留により脱水され、塔頂部の導管8から含酸素有機溶剤と水より成る共沸混合物を留出し、分液器7で有機相と水相に分液される。有機相は導管9を介して、脱水塔6の塔頂部へ還流液として供給され、水相は導管10により抜き取られる。脱水塔6の塔底部から導管11を介して抜き取られる水を含まない抽出液は製品塔13へ供給され減圧蒸留によりアクリル酸と抽剤とに分離される。この際製品塔13を安定化する為にパラベンゾキノンNの溶液を導管12より供給する。その量はアクリル酸1重量部に対してパラベンゾキノン0.001重量部になるようにする。

塔頂より導管14を介して高純度のアクリル

酸が回収され、塔底からは、ほとんど酸を含まない抽剤が導管15より抜き取られ、冷却後抽出工程へ再使用される。抽出塔1の塔底より導管5を介して抜き取られた抽剤液と分液器7の導管10より抜き取られた水相は装置に循環している含酸素有機溶剤を回収する為に導管16を介して溶剤回収塔22へ供給され、常圧蒸留により溶剤を回収する。塔頂より導管18を介して留出する含酸素有機溶剤と水との共沸混合物は分液器17へ導入され、有機相と水相に分液される。水相は還流液として導管19を介して塔22の塔頂部へ供給される。有機相は導管20により抜き取られ、製品塔13の塔底部から導管15を介して抜き取られる抽剤と混合して抽出工程へ再使用される。溶剤回収塔22の塔底部からは抽剤を全く含まない水が導管21より排出される。以下に本発明の実施例を示す。

実施例 - 1

向流5段ミキサーストラ型抽出器を用いて20℃で2.05 wt%のアクリル酸水溶液を800

g/Hで第1槽に仕込み、第5槽から向流に水分0.19 wt%を含むトリ-n-オクチルアミン(TOA)50 vol%とジイソブチルカルビノール(DIBO)50 vol%の混合溶剤を80 g/Hで仕込んだ。

この結果、抽残液は783 g/Hで排出され、アクリル酸濃度は0.03 wt%でほとんど完全に抽出されていた。尚、この時の抽出液は97 g/Hで排出され、16.68 wt%のアクリル酸、2.98 wt%の水を含んでいた。

実施例 - 2

実施例-1で使用した抽出器を用いて、40℃で2.04 wt%のアクリル酸、0.29 wt%の酢酸を含む水溶液を880 g/Hで第1槽に仕込み第5槽から向流に水分0.17 wt%を含むTOA 50 vol%と3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン(TMCH)50 vol%の混合溶剤を88 g/Hで仕込んだ。

この結果抽残液は861 g/Hで排出され、アクリル酸濃度0.12 wt%、酢酸濃度0.24

wt%であつた。尚、この時の抽出液は107 g/Hで排出され、15.85 wt%のアクリル酸、0.45 wt%の酢酸、3.02 wt%の水を含んでいた。アクリル酸の抽出率は94%であり酢酸は19%である。

実施例 - 3

実段数40段のRDO抽出器を用いて第2図に示す如く、40℃で1.92 wt%のアクリル酸水溶液を3000 g/Hで導管2を介して塔頂へ仕込んだ。同時に抽出塔1の塔底より導管3を介して水分0.10 wt%を含むTOA 50 vol%、TMCH 50 vol%の混合溶剤を300 g/Hで仕込んだ。抽出塔1の頂部から導管4を介して流出するアクリル酸14.49 wt%、水分3.02 wt%を含む抽出液を連続して実段数40段の多孔板塔である脱水塔6へ供給し90 mm Hgの真空下で、塔頂温度50℃で共沸蒸留により脱水した。この時、塔頂からTMCH 21.5 wt%水78.5 wt%の液が導管8を介して留出し分液後TMCHからなる有機相は還流液

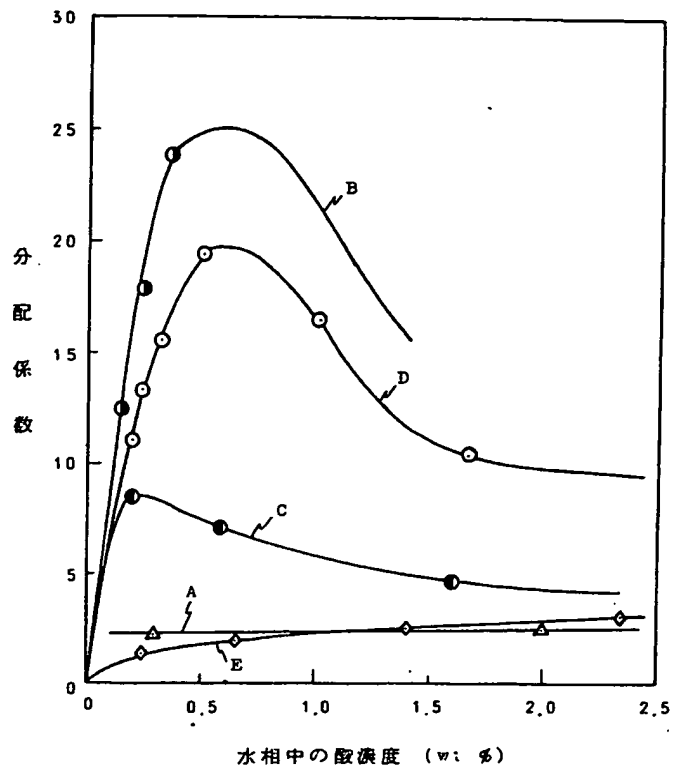
として塔上部へ供給した。脱水された抽出液は導管11を介して抜き取られ、製品塔13の内容物を安定化する為に5%パラベンゾキノン（p-benzoquinone）の抽出溶液0.92g/Hと混合後、実段数40段の多孔板塔である製品塔13へ供給し、20 mm Hg、塔頂温度52℃で蒸留した。この時塔頂から99.9%純度のアクリル酸が得られた。蒸留塔底部（150℃）から抜き取られた抽出中にはアクリル酸が0.16%含まれていた。

4. 図面の簡単な説明

第1図はT O A / T M O H 混合溶液或いはT M O H 単独溶液へのアクリル酸及び酢酸のみかけ分配係数を平衡水相中の酸濃度の関数として示した図、

第2図は本発明の方法の一実施例を示すフローシートである。

1…抽出塔、6…脱水塔、13…製品塔、
22…溶剤回収塔



出願人代理人 古 谷 孝

第 2 図

